

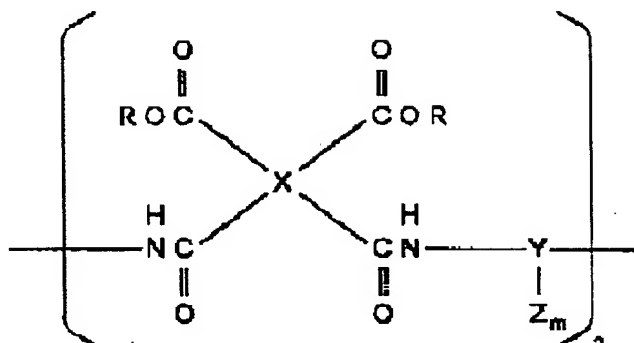
# POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING SAME

**Patent number:** JP2000221677  
**Publication date:** 2000-08-11  
**Inventor:** OKABE YOSHIKI; MIWA TAKAO; UENO TAKUMI;  
 YAMADA SHINJI; NUNOMURA MASATAKA  
**Applicant:** HITACHI LTD.; HITACHI CHEM CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** G03F7/037; C08K5/42; C08L25/04; C08L33/08;  
 C08L33/10; C08L35/00; C08L49/00; C08L63/00;  
 C08L79/08; C08L101/16; C08L101/02; G03F7/004;  
 G03F7/022; G03F7/039; G03F7/40; H01L21/027;  
 H01L21/312  
**- european:**  
**Application number:** JP19990024921 19990202  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP2000221677

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the positive photosensitive resin composition developable in an aqueous alkali solution and high in resolution by incorporating a specified polyimide precursor and a diazo-naphthoquinone type photosensitive agent and a component capable of causing cross-linking reaction or self-heat-polymerization reaction with the specified group of this polyimide precursor.

**SOLUTION:** The photosensitive composition contains (a) the polyimide precursor represented by the formula, (b) the naphthoquinone type photosensitive agent, and (c) the component capable of causing the cross-linking reaction or self-heat-polymerization reaction with the Z-group of this polyimide precursor. In the formula, X is a tetravalent aromatic group; Y is a divalent aromatic group; Z is a carboxyl, hydroxyl, amino, sulfonamide, or amide group; R is an H atom or a 1-6C alkyl group; and (m) is 0, 1, 2, or 3. The component (c) is mixed to the polyimide in an amount of 1-15 weight % of the polyimide precursor and the component (c) is at least one kind among melamine, styrene, epoxy, phenylacetylene, acrylates, methacrylates, and bismaleimides.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-221677

(P2000-221677A)

(43) 公開日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマート\* (参考)

G 0 3 F 7/037

5 0 1

G 0 3 F 7/037

5 0 1

2 H 0 2 5

C 0 8 K 5/42

C 0 8 K 5/42

2 H 0 9 6

C 0 8 L 25/04

C 0 8 L 25/04

4 J 0 0 2

33/08

33/08

5 F 0 5 8

33/10

33/10

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-24921

(22) 出願日

平成11年2月2日 (1999.2.2)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 岡部 義昭

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100061893

弁理士 高橋 明夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物およびポジ型感光性樹脂のパターン形成法

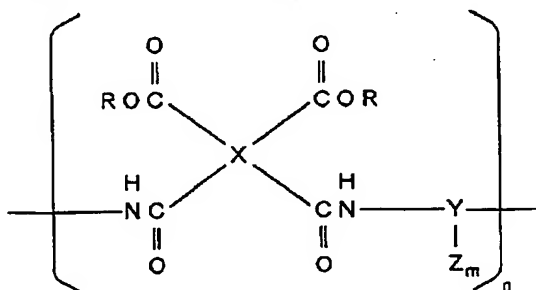
(57) 【要約】

【課題】 アルカリ水溶液中で現像可能な高解像度のポリイミド系のポジ型感光性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (a) 式〔I〕 (式中、Xは4価の芳香族基、Yは2価の芳香族基、Zはカルボキシ基、水酸基、アミノ基、スルホンアミド基、アミド基、Rは水素

または炭素数1～6のアルキル基、mは0～3の整数を示す) で示されるポリイミド前駆体、(b) ジアソナフトキノン系感光剤、および、(c) 式〔I〕のZ基と架橋反応、または、自己熱重合反応を起こす成分を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【化5】



〔I〕

該フィルムをアルカリ現像液で現像し、パターンを形成する工程、  
パターンしたフィルムを加熱してポリイミド化する工程を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂のパターン形成法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリイミド前駆体を用いたポジ型感光性樹脂組成物およびそのパターン形成法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは耐熱性や機械的強さ、電気絶縁性に優れているため、信頼性が高度に要求される半導体装置等に応用されている。

【0003】半導体装置へのポリイミドの適用は、パッシベーション膜、バッファコート膜、 $\alpha$ 線遮蔽膜、層間絶縁膜など、その用途に適用するに当たり、上下導体層の導通部や外部リード線との接続のためのスルーホールなど、微細加工が必要である。そのため一般にはフォトリソグラフィをマスクとして使用するポリイミド膜の化学エッチング処理が行われている。

【0004】しかし、こうしたポリイミド膜のパターン化には、フォトリソグラフィの塗布や剥離などが必要のために、その工程が複雑になる。また、レリーフパターンをレジストを介して転写することにより寸法精度の低下も起こる。そのため、工程が短く、微細加工が可能な感光性ポリイミドとして、有機溶媒で現像可能なネガ型の感光性ポリイミドが市販されている。

【0005】しかし、最近では設備の高効率化や地球環境面から、廃棄処理法が確立しているアルカリ水溶液で現像でき、しかもネガ型に比べてより高解像度のポジ型感光性ポリイミドが要求されるようになった。

【0006】こうした感光性ポリイミドのベースとなるポリイミド前駆体構造は、現像時の溶解特性に大きな影響を与える重要な因子である。また、アルカリ溶液は、従来の有機溶媒に比べ、こうした樹脂材料に対する溶解力が劣る。また、露光部や未露光部に膨潤や剥離、クラックなどが発生し易い。しかしこうした溶解特性とポリイミド前駆体構造との関係はまだ十分に把握されていない。

【0007】上記ネガ型の従来技術としては、光架橋剤

を用いる方法（特開平2-163743号、特開平3-157657号公報）や、光塩基発生剤を用いる方法（特開平5-197148号公報）が知られているが、前者の光架橋剤を用いる方法が主流である。

【0008】ポジ型の場合は、ポリイミド前駆体に感光性を導入したもの（特公平1-59571号公報）と、感光性を添加するものとに分類できる。

【0009】後者の感光基添加の場合は、ポリイミド前駆体と、照射によってカルボン酸を生ずるジアゾナフトキノンスルホン酸エステル（特開平4-168441号公報、特開平4-204738号公報など）とからなるもの、ポリイミド前駆体にジヒドロキシピリジン誘導体を添加（特開平6-43648号公報）したものなどがある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の従来技術では、 $10\mu\text{m}$ 角以下のパターンを精度良く形成することは困難である。例えば、 $10\mu\text{m}$ 角以下のホールパターンの場合、現像後の加熱工程によるイミド化時に、ポジ型感光性フィルムが溶融してホールパターンを埋めたり、パターン断面が大きく変形するなどして、現像時の解像度を低下させる。

【0011】従来のネガ型感光性ポリイミドは、露光部の光架橋によってパターンを形成しているため、熱イミド化時の溶融による解像度の低下はなかった。そこでネガ型の知見を基に架橋剤の検討を行った。その結果、ポリイミド前駆体のカルボキシル基、水酸基、アミノ基、スルホンアミド基、アミド基と架橋反応、または、自己重合反応を起こす化合物を、ポジ型感光性樹脂組成物に配合することで溶融を防止できないかと考えた。

【0012】本発明の目的は、アルカリ水溶液による現像が可能な、高解像度のポジ型感光性樹脂組成物の提供にある。

【0013】また、本発明の他の目的は、上記ポジ型感光性樹脂組成物を用いたパターン形成法の提供にある。

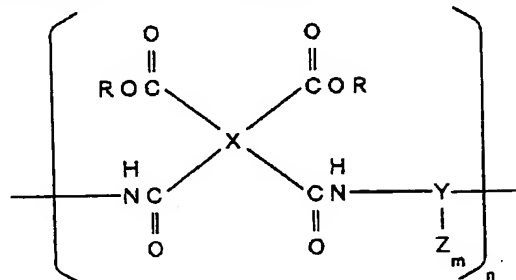
【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する本発明の要旨は次のとおりである。

【0015】〔1〕 (a) 式〔1〕

【0016】

〔化4〕



〔1〕

フェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミニビフェニル、4,4'-ジアミノ-3-カルボキサミド-ジフェニルエーテル、4,4'-ジアミルスルホン-アミド-ジフェニルエーテルなどがある。

【0032】また、ポリイミドにおいて、シリコン基板との接着性に優れる自己接着型のジアミンとしては1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(3-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサンなどがあり、これら自己接着型ジアミン配合量はポリイミド前駆体のジアミン成分の3~7%することによりポリイミド膜の機械的強度の低下が小さく、現像特性にも影響が少ない。

【0033】塩素化剤としては塩化チオニール、三塩化リン、五塩化リンなどがある。

【0034】極性溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N'-ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジグライム、γ-ブチロラクトン、フェノール、トルエン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、スルホラン、ヘキサメチルホスホルアミドなどがある。

【0035】ナフトキノンジアジド系感光剤としては、分子内にナフトキノンジアジド基を含有する化合物であればよく、特に限定されない。

【0036】通常ナフトキノンジアジド化合物はナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとして用いられる。これはナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとフェノール性水酸基を有する化合物との縮合反応によって得られる。

【0037】ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドを構成するナフトキノンジアジドスルホン酸としては1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸クロリド、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホン酸クロリドなどがある。

【0038】具体的には1,3-ビス{3-[4-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホキシ)フェニル]ウレイドメチル}ベンゼン、1-[4-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホキシ)フェニル]-3-フェニル尿素、1-ベンジル-3-[4-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホキシ)フェニル]尿素、2-アミノ-4,6-ビス(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホキシ)ピリミジンなどの尿素系化合物や4,4'-ビス(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルアミノ)ジアミノジフェニルエーテル、4-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルオキシ)ベンゼン、N-メチル-1,2-ビス(1,2-ナフトキノ

ン-2-ジアジド-4-スルホニルアミノ)エタン、2-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニルオキシ)エタンや1,3-ビス{3-[4-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホキシ)フェニル]ウレイドメチル}ベンゼン、1-[4-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホキシ)フェニル]-3-フェニル尿素、1-ベンジル-3-[4-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホキシ)フェニル]尿素、2-アミノ-4,6-ビス(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホキシ)ピリミジンなどの尿素系化合物や4,4'-ビス(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)ジアミノジフェニルエーテル、4-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルオキシ)ベンゼン、N-メチル-1,2-ビス(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)エタン、2-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルオキシ)エタンなどがある。

【0039】ジアゾナフトキノン系感光剤の配合量はポリイミド前駆体に対して5~25重量%である。

【0040】ポリイミド前駆体のカルボキシル基、水酸基、アミノ基、スルホンアミド基、アミド基と架橋反応、または、自己重合反応を起こす化合物としては次のものが挙げられる。

【0041】上記架橋反応する化合物としてメラミン、具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン、または、二官能性エポキシ、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ポリグリコール型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、二官能性イソシアネートなどがある。

【0042】自己重合反応を起こす化合物にはN,N'-4,4'-ジフェニル-メタン)ビスマレイミド、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン、2,2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸プロピルエステル、メタクリル酸ブチルエステル、メタクリル酸ヒドロキシエチルエステルなど、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸プロピルエステル、アクリル酸ブチルエステル、フェニルアセチレン、スチレン、4-ジビニルベンゼンなどがある。

【0043】これらをポリイミド前駆体に対して1~15重量%、好ましくは5~10重量%配合される。1重量%未満では溶融防止が不十分で、15重量%を超えると露光量の増加を必要とすることがある。

【0044】上記のポリイミド前駆体のカルボキシル

表 1

		ポリアミド酸 組成(モル%)	ポリアミド酸エステル 組成(モル%)	溶媒	感光剤 (重量%)	解像度(μm角)	
						現像後	熱イミド化後
実 施 例	1	—	ODPBu/DABA(100)	MS	DDEQ(15)	4	4
	2	—	"	"	"	3	3
	3	—	ODPtBu/DABA(100)	"	AMPQ(15)	3	3
	4	—	ODPtBu/DADM(100)	"	"	4	4
	5	—	ODPtBu/DHDM(100)	"	"	3	3
	6	—	ODPtBu/DDEC(100)	"	DNQ3(15)	4	4
	7	—	ODPtBu/PMDMe/DADM(100)	"	"	3	3
比 較 例	8	ODPA/DSDA(50)	ODPBu/DSDA(50)	"	DDEQ(15)	5	5
	9	"	"	"	"	4	4
	10	ODPA/TMPDA(50)	ODPBu/TMPDA(50)	"	AMPQ(15)	6	6
	11	ODPA/XYDA(50)	ODPBu/DDEC(50)	"	"	4	4
	12	PMDA/TMPDA(50)	ODPtBu/DDEC(50)	"	"	4	4
	13	BPDA/TMPDA(50)	ODPtBu/DHDM(50)	"	DNQ3(15)	4	4
	14	DSDA/TMPDA(50)	ODPtBu/TMPDA(40)	"	"	4	4
	15	ODPA/XYDA(50)	ODPtBu/XYDA(50)	"	DDEQ(15)	5	5
比 較 例	1	—	ODPBu/DABA(100)	MS	DDEQ(15)	4	10
	2	—	ODPtBu/DADM(100)	"	AMPQ(15)	3	20
	3	ODPA/DSDA(50)	ODPBu/DSDA(50)	"	DDEQ(15)	3	10

【0059】また、本実施例並びに比較例で用いた化合物とその略号とを示す。

【0060】ODPA：3,3',4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、

PMDA：ピロメリット酸二無水物、

DSDA：3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、

BPDA：3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、

BADA：3,5-ジアミノ安息香酸、

DADM：4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシジフェニルメタン、

DHDM：4,4'-ジヒドロ-3,3'-ジアミノ-ジフェニルメタン、

DDSO：4,4'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、

TMPDA：2,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン、

XYDA：4,4'-キシリレンジアミン、

DDEC：4,4'-ジアミノ-3-カルボキサミド-ジフェニルエーテル、

MeOH：メチルアルコール、

n-BuOH：1-ブタノール、

t-BuOK：カリウム-t-ブトキシド、

THF：テトラヒドロフラン、

NMP：N-メチル-2-ピロリドン、

MS：NMPNとγ-ブチロラクトンの混合溶媒で重量比で1対9、

DNQ3：テトラヒドロキシーベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸の三モル置換化合物、

AMP-Q：4-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルオキシ)ベンゼン、

DE-Q：4,4'-ビス(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)ジフェニルエーテル、

BMI：2,2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、

BG：グリシジルメタクリレート（日本油脂社製）、

H3M：ヘキサメトキシメチルメラミン、

YX4000：テトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製）。

【0061】〔製造例 1〕

ポリアミド酸エステル

ODPA 9.3g (0.03mol) に乾燥n-BuOH 20gを加え、1時間環流した後、過剰のn-BuOHを留去して、3,3',4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジブチルエステル(ODPBu)を得る。

【0062】これに塩化チオニールを8.6g (0.072mol)加えて1時間環流し、過剰の塩化チオニールを減圧除去し、3,3',4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸のジブチルエステルジクロリド(ODPBuCl<sub>2</sub>)を得た。

【0063】DABA4.3g (0.0285mol)、NMP18g加えて溶解した後、5℃以下に保持しつつ、上記3,3',4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸のジブチルエステルジクロリドのNMP溶液を1時間かけてゆっくり滴下し、そのまま3時間攪拌を続けた。その後、3リットルの水に反応液を投入し、激しく攪拌して析出物を濾別した。これを十分に水洗した後、40℃/72時間減圧乾燥して、目的の白色ポリアミド

【0083】〔実施例 13〕製造例2および実施例1に準じ、表1に示す組成でポジ型樹脂組成物を作製した。現像後の解像度と熱イミド化後の解像度は同じで、熱イミド化時に溶解は起きなかった。熱イミド化後の膜厚は $3.0\mu\text{m}$ である。

【0084】〔実施例 14〕本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いた電子装置の一例として樹脂封止型半導体装置を示す。図1は本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いた半導体装置の製造工程を示す模式断面図である。

【0085】図1(a)に示すように、LSIチップ1を搭載したタブ3上に $50\mu\text{m}$ 角のボンディングパッド2を形成する。次いで、図1(b)に示す様にポリイミド膜が $3.5\mu\text{m}$ になるよう回転数を調整し、本発明のポジ型感光性樹脂組成物4をスピコートした。

【0086】次に、図1(c)では $80^\circ\text{C}/10$ 分の予備乾燥後、フォトマスクを乗せ、バンドパスフィルタを介してi線を $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。さらにテトラアンモニウムヒドロキサイド $2.38$ 重量%水溶液に約 $1.5$ 分浸して $50\mu\text{m}$ 角のスルーホール50を形成した。

【0087】図1(d)はスルーホール50を形成したボンディングパッド2とリードフレーム7とをボンディングワイヤ6で接続し、全体をエポキシ系の封止剤8でパッケージし、本発明の樹脂封止型半導体装置を作製した。

【0088】〔実施例 15〕本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いた銅/ポリイミド薄膜多層配線基板の製造工程を示す模式断面図である。

【0089】図2(a)に示すように厚膜多層配線基板11上に実施例1のポジ型感光性樹脂組成物12をスピコート、プリベークにより形成し、フォトマスク13を介して露光する。次に、図2(b)に示すように現像、熱イミド化して膜厚 $10\mu\text{m}$ のマスク開口部14を有するポリイミド層15を得る。

【0090】次いで、図2(c)に示すように半導体の製造等で用いられる手法により銅を成膜後、ホットエッチングして銅配線16を形成する。さらに、図2(d)に示すように、上記操作を3回繰り返して、銅/ポリイミド薄膜多層配線基板を作成した。

【0091】〔比較例 1〕YX4000を配合しない外は実施例1と同様にしてポリイミドフィルムを得た。その結果、現像後の解像度は $4\mu\text{m}$ 角であったが、熱イ

ミド化時に溶解し、熱イミド化後の解像度は $10\mu\text{m}$ 角に低下した。

【0092】比較例1と実施例1とではYX4000の有無だけで、溶解解像度に差が出た。なお、熱イミド化後の膜厚は $4.1\mu\text{m}$ である。

【0093】〔比較例 2〕H3Mを配合しない外は実施例4と同様にしてポリイミドフィルムを得た。その結果、現像後の解像度は $3\mu\text{m}$ 角であったが、熱イミド化時に溶解し、熱イミド化後の解像度は $20\mu\text{m}$ 角に低下した。

【0094】比較例2と実施例4とではH3Mの有無だけで、溶解が発生し解像度が低下した。熱イミド化後の膜厚は $3.5\mu\text{m}$ である。

【0095】〔比較例 3〕YX4000を配合しない外は実施例9と同様にしてポリイミドフィルムを得た。その結果、現像後の解像度は $3\mu\text{m}$ 角であったが、熱イミド化時に溶解し、熱イミド化後の解像度は $10\mu\text{m}$ 角に低下した。

【0096】比較例3と実施例9とではYX4000の有無だけで、溶解が起こり解像度が低下した。熱イミド化後の膜厚は $4.0\mu\text{m}$ である。

【0097】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性樹脂組成物はフォトマスクを介した露光、アルカリ水溶液での現像、加熱によるイミド化等により、高解像度のレリーフパターンを有するポリイミド層を形成することができる。

【0098】特に、熱イミド化時にも溶解が生じないため、高解像度のポリイミド膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いた半導体装置の製造工程を示す模式断面図である。

【図2】本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いた銅/ポリイミド薄膜多層配線基板の製造工程を示す模式断面図である。

【符号の説明】

1…LSIチップ、2…ボンディングパッド、3…タブ、4…ポジ型感光性樹脂組成物、5…ポリイミド層、50…スルーホール、6…ボンディングワイヤ、7…リードフレーム、8…封止剤、11…厚膜多層配線基板、12…ポジ型感光性樹脂組成物、13…フォトマスク、14…マスク開口部、15…ポリイミド層、16…銅配線。

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA10 AA13 AA20 AB16  
AC01 AD03 BE01 CB25 CC20  
EA10 FA01 FA03 FA17 FA29  
2H096 AA25 BA10 BA20 DA01 EA02  
GA08 HA01  
4J002 AA00X BC01X BC03X BG04X  
BG05X BG06X BG07X BH02X  
BM00X CC18X CD00X CD01X  
CD05X CM04W ER007 EV246  
FD14X FD147 FD206 GP03  
GQ01 GQ05 HA03  
5F058 AA10 AC02 AC07 AF04 AG01  
AH02 AH03